

Поляризация (467).	
Макроскопическое электрическое поле	467
Деполаризующее поле E_1 (470).	
Локальное электрическое поле на атоме	472
Поле Лорентца E_2 (474). Поле диполей внутри полости E_3 (476).	
Диэлектрическая проницаемость и поляризуемость	476
Измерение диэлектрической проницаемости (478). Электронная поляризуемость (478). Ориентационная поляризуемость (482). Ориентация диполей в твердых телах (484).	
Диэлектрическая релаксация	485
Дебаевское время релаксации (486). Комплексная диэлектрическая проницаемость (487).	
Резюме	488
Задачи	489
Литература	779

Примечание. Напоминаем некоторые основные соотношения и принятые обозначения:
 (СГС) $D = E + 4\pi P = \epsilon E = (1 + 4\pi\chi) E$; $\alpha = p/E_{loc}$;
 (СИ) $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E = (1 + \chi) \epsilon_0 E$; $\alpha = p/E_{loc}$;
 $\epsilon_{сгс} = \epsilon_{си}$; $4\pi\chi_{сгс} = \chi_{си}$; $\alpha_{си} = 4\pi\epsilon_0 \alpha_{сгс}$; $\epsilon_0 = 10^7/4\pi c^2$.

Здесь мы рассмотрим связь между приложенным извне электрическим полем и локальным (внутренним) электрическим полем, действующим на атом в диэлектрическом кристалле. Далее мы обсудим диэлектрическую поляризуемость атомов, молекул и кристаллов в статических полях и в переменных высокочастотных полях.

Изучение электрического поля в диэлектрике сводится к выяснению следующих двух вопросов.

а) Какова связь между диэлектрической поляризацией материала P и макроскопическим электрическим полем E , которое фигурирует в уравнениях Максвелла? Эти уравнения обычно записывают в виде:

$$\begin{array}{ll} \text{СГС} & \text{СИ} \\ \text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}); & \text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}); \end{array} \quad (13.1)$$

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}; \quad \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}; \quad (13.2)$$

$$\text{div } (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 4\pi\rho; \quad \text{div } (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho; \quad (13.3)$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0; \quad \text{div } \mathbf{B} = 0. \quad (13.4)$$

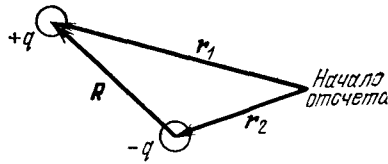


Рис. 13.1. Дипольный момент двух зарядов $\pm q$ равен $p = qr_1 - qr_2 = qR$ и направлен от отрицательного заряда к положительному.

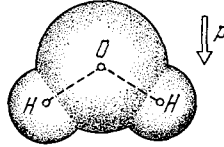


Рис. 13.2. Схема молекулы воды H_2O , обладающей постоянным дипольным моментом p , равным $1,9 \cdot 10^{-18}$ ед. СГС·см. Вектор дипольного момента направлен от центра иона кислорода O^{2-} к середине прямой, соединяющей центры ионов водорода H^+ . (Для перехода к СИ значение p умножить на $1/3 \cdot 10^{11}$.)

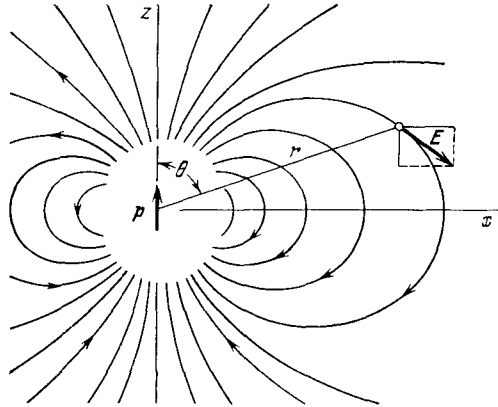


Рис. 13.3. Силовые линии электрического поля дипольного момента p , направленного вдоль оси z . Показано направление вектора электрического поля в точке, определяемой радиусом-вектором r , составляющим угол θ с осью z (ось p). Выражения для потенциала и составляющих электрического поля:

$$\varphi = p \frac{\cos \theta}{r^2}; \quad E_x = 3p \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^3}; \quad E_z = p \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}.$$

При $\theta = 0$ имеем: $E_x = E_y = 0$, $E_z = 2p/r^3$; при $\theta = \pi/2$ имеем: $E_x = E_y = 0$, $E_z = -p/r^3$. Чтобы перейти к системе СИ, следует заменить p на $p/4\pi\epsilon_0$. (Из книги Парселла [2].)

б) Какова связь между диэлектрической поляризацией и локальным электрическим полем, которое действует в той точке, где находится атом в решетке? Именно это локальное поле и определяет величину дипольного момента атома.

Поляризация. Поляризация \mathbf{P} определяется как *дипольный момент единицы объема*, усредненный по объему элементарной ячейки кристалла. Полный дипольный момент (см. рис. 13.1) определяется соотношением

$$\mathbf{p} = \sum q_n \mathbf{r}_n, \quad (13.5a)$$

где \mathbf{r}_n — радиус-вектор, описывающий положение заряда q_n . Если система электрически нейтральна, то величина суммы (13.5a) не зависит от выбора начала координат векторов \mathbf{r}_n . В качестве иллюстрации на рис. 13.2 схематически показана молекула воды, обладающая дипольным моментом.

Электрическое поле в точке \mathbf{r} , созданное диполем с моментом \mathbf{p} , может быть записано в обычном виде, известном из элементарной электростатики:

$$(\text{СГС}) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{p}}{r^5}; \quad (\text{СИ}) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5}. \quad (13.5b)$$

На рис. 13.3 показаны силовые линии электрического поля диполя, момент которого расположен вдоль оси z .

МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Один вклад в электрическое поле внутри тела дает внешнее электрическое поле, определяемое следующим образом:

$\mathbf{E}_0 \equiv$ Поле, создаваемое фиксированными зарядами вне тела.	(13.6)
---	--------

Другой вклад в электрическое поле обусловлен суммой полей всех зарядов, составляющих тело. Если тело в целом электрически нейтрально, то вклад в среднее поле можно описать как сумму полей, создаваемых атомными диполями. Выражение для таких полей дает формула (13.5b).

Определим *среднее* поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ как *поле, усредненное по объему элементарной ячейки кристалла, содержащей атом в узле решетки \mathbf{r}_0* :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) = \frac{1}{V_c} \int dV \mathbf{e}(\mathbf{r}), \quad (13.7)$$

где $\mathbf{e}(\mathbf{r})$ — микроскопическое электрическое поле в точке \mathbf{r} . Поле \mathbf{E} является величиной, которая изменяется в пространстве

гораздо более плавно, чем микроскопическое поле e^1). Поле диполя (13.5б) мы можем считать хорошим примером поля $e(r)$, поскольку поле диполя является микроскопическим несглаженным полем.

Мы будем называть поле E *макроскопическим электрическим полем*. Оно годится для рассмотрения всех задач электродинамики кристаллов, при условии, что нам известна связь между полем E , поляризацией P и плотностью тока j , фигурирующей в уравнении (13.1), а также если длины волн, распространяющихся в кристалле (в интересующих нас задачах), достаточно велики по сравнению с постоянной решетки кристалла²⁾.

Чтобы установить вклад поляризации в величину макроскопического поля, мы можем упрощенным путем найти поле от всех диполей образца. Согласно известной теореме электростатики³⁾ макроскопическое электрическое поле, создаваемое однородной поляризацией, равно электрическому полю в вакууме, создаваемому фиктивными зарядами, распределенными на поверхности тела с плотностью σ :

$$\sigma = \hat{n} \cdot P. \quad (13.8)$$

Здесь \hat{n} — единичный вектор нормали к поверхности тела, направленный наружу (от поверхности поляризованного вещества).

Применим результат (13.8) к случаю диэлектрической пластинки (рис. 13.4, а), однородно поляризованной по всему объему. Пусть поляризация пластинки равна P . Электрическое поле

¹⁾ Если образец не кристаллический, то усреднение надо производить по достаточно большому объему, отражающему характер атомной структуры образца.

²⁾ Подробный вывод уравнений Максвелла для макроскопических полей E и B на основе рассмотрения и усреднения микроскопических полей e и h дается во многих учебниках, например в книге Ван Флека [1]. Ясное и элементарное изложение этого вопроса можно найти в учебнике Парселла [2].

³⁾ В системе единиц СГС электростатический потенциал φ диполя с моментом p имеет вид

$$\varphi(r) = p \cdot \text{grad}(1/r). \quad (13.8a)$$

В случае образца с распределенной по объему поляризацией

$$\varphi(r) = \int dV (P \cdot \text{grad}(1/r)); \quad (13.8б)$$

это выражение, с точностью до произвольного вектора, можно переписать в виде

$$\varphi(r) = \int dV \left(-\frac{1}{r} \text{div} P + \text{div} \frac{P}{r} \right). \quad (13.8в)$$

Если P — постоянный вектор, то $\text{div} P = 0$ и, согласно теореме Гаусса,

$$\varphi(r) = \int dS \frac{P_n}{r} = \int dS \frac{\sigma}{r}, \quad (13.8г)$$

где dS — элемент поверхности тела. Это и завершает доказательство теоремы.

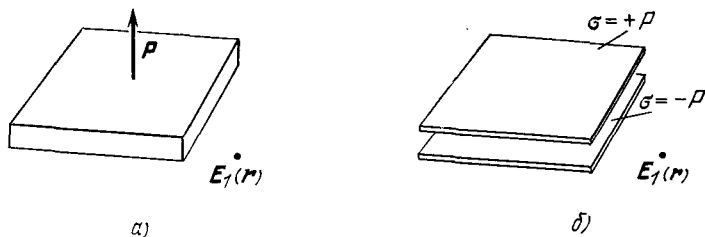


Рис. 13.4. а) Однородно поляризованная диэлектрическая пластинка; вектор поляризации \mathbf{P} направлен перпендикулярно к ее плоскости. б) Две однородно заряженные параллельные пластинки, которые создают точно такое же поле \mathbf{E}_1 , что и в случае а. Верхняя пластинка имеет поверхностную плотность зарядов $\sigma = +P$, нижняя пластинка имеет $\sigma = -P$.

$\mathbf{E}_1(\mathbf{r})$, создаваемое поляризацией, согласно упомянутой выше теореме равно полю, создаваемому фиктивными зарядами на поверхности пластинки, распределенными с плотностью $\sigma = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}$. На верхней поверхности пластинки единичный вектор нормали $\hat{\mathbf{n}}$ направлен вверх, на нижней поверхности — вниз. На верхней поверхности плотность фиктивных зарядов (т. е. заряд на единицу поверхности) равна $\sigma = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P} = P$, на нижней, соответственно, $-P$.

Электрическое поле \mathbf{E}_1 , обусловленное этими зарядами, в любой точке между поверхностями имеет простую форму; удобно, что на краях оно исчезает. Согласно формуле Гаусса

$$(\text{СГС}) \quad E_1 = -4\pi|\sigma| = -4\pi P; \quad (\text{СИ}) \quad E_1 = -\frac{|\sigma|}{\epsilon_0} = -\frac{P}{\epsilon_0}. \quad (13.9)$$

Полное макроскопическое поле внутри пластинки мы получим, складывая поле \mathbf{E}_1 с внешним полем \mathbf{E}_0 :

$$\begin{aligned} (\text{СГС}) \quad \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 - 4\pi P \hat{\mathbf{z}}; & (13.10) \\ (\text{СИ}) \quad \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 - \frac{P}{\epsilon_0} \hat{\mathbf{z}}, \end{aligned}$$

где $\hat{\mathbf{z}}$ — единичный вектор нормали к поверхности пластинки.

Итак, имеем определение:

$$\mathbf{E}_1 \equiv \text{Поле поверхностных зарядов с плотностью } \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P} \text{ на границе тела простой формы.}$$

(13.11)

Это поле плавно изменяется в пространстве внутри и вне тела; при этом оно удовлетворяет уравнениям Максвелла (13.1) — (13.3) и совпадает с макроскопическим полем \mathbf{E} . То, что поле \mathbf{E}_1

является плавно изменяющейся функцией (с точки зрения атомных масштабов), связано с заменой дискретной решетки диполей p_j распределением поляризации P , т. е. функцией достаточно гладкой.

Деполяризующее поле E_1 . Геометрические формы тел в большинстве задач, рассматриваемых в теории диэлектриков, достаточно просты, и в этих задачах поляризацию внутри тела можно считать однородной. В этих случаях вклад в макроскопическое поле дают лишь поля E_0 и E_1 , т. е.

$$\boxed{E = E_0 + E_1,} \quad (13.12)$$

где E_0 — внешнее поле, E_1 — поле, создаваемое однородной поляризацией.

Поле E_1 называют *деполяризующим* полем, так как внутри тела оно имеет тенденцию располагаться противоположно внешнему полю E_0 (см. рис. 13.5). Удобно вести рассмотрение для образцов, имеющих форму эллипсоида, поскольку сферы, цилиндры и диски можно описывать как предельные случаи эллипсоида. Удобство состоит в том, что однородная поляризация образцов таких форм создает однородное деполаризующее поле. Этот замечательный математический результат выводится в классических учебниках по электричеству и магнетизму (см., например, книгу Беккера [3]). Пусть оси прямоугольной системы координат направлены вдоль главных осей эллипсоида; если компоненты вектора поляризации P по этим осям равны P_x, P_y, P_z , то для компонент деполаризующего поля получим:

$$(СГС) \quad E_{1x} = -N_x P_x, \quad E_{1y} = -N_y P_y, \quad E_{1z} = -N_z P_z; \quad (13.13)$$

$$(СИ) \quad E_{1x} = -\frac{N_x P_x}{\epsilon_0}, \quad E_{1y} = -\frac{N_y P_y}{\epsilon_0}, \quad E_{1z} = -\frac{N_z P_z}{\epsilon_0}.$$

Здесь N_x, N_y, N_z — *деполяризующие факторы*, величины которых зависят от отношений длин главных осей эллипсоида. Сами значения N_x, N_y, N_z положительны и для их суммы удовлетворяется правило

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi \text{ (СГС), или } N_x + N_y + N_z = 1 \text{ (СИ).}$$

Значения N для эллипсоидов вращения, как функции отношения c/a , графически изображены на рис. 13.6. Значения N

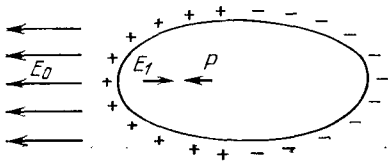


Рис. 13.5. Деполаризующее поле E_1 направлено противоположно P . Показаны фиктивные поверхностные заряды, которые и создают поле E_1 внутри эллипсоида.

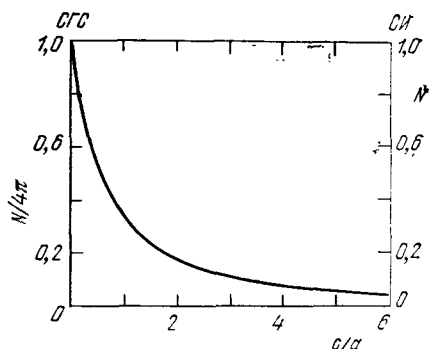


Рис. 13.6. Зависимость деполаризующего фактора N от отношения длин главных осей c/a эллипсоида вращения для направления вдоль оси a .

для других предельных форм были вычислены Осборном [4] и Стонером [5]:

Форма	Ось	N	
		СГС	СИ
Сфера	Любая	$4\pi/3$	$1/3$
Тонкая пластинка	Нормальная к плоскости пластинки	4π	1
	В плоскости пластинки	0	0
Длинный круговой цилиндр	По оси цилиндра	0	0
	Перпендикулярно к оси цилиндра	2π	$1/2$

Деполаризующее поле можно уменьшить до нуля двумя путями: 1) используя длинные тонкие образцы или 2) электрически закортить электроды, нанесенные на противоположные стороны тонкой пластинки.

Однородное внешнее поле \mathbf{E}_0 будет индуцировать в эллипсоиде однородную поляризацию. Введем *диэлектрическую восприимчивость* χ соотношением

$$(\text{СГС}) \quad \mathbf{P} = \chi \mathbf{E}, \quad (\text{СИ}) \quad \mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (13.14)$$

которое связывает макроскопическое поле \mathbf{E} внутри эллипсоида с поляризацией \mathbf{P} . Если поле \mathbf{E}_0 однородно и направлено вдоль главной оси эллипсоида, то согласно (13.13)

$$(\text{СГС}) \quad E = E_0 + E_1 = E_0 - NP, \quad (\text{СИ}) \quad E = E_0 - \frac{NP}{\epsilon_0}. \quad (13.15)$$

Отсюда следует, что

$$(\text{СГС}) \quad P = \chi(E_0 - NP); \quad P = \frac{\chi}{1 + N\chi} E_0; \quad (13.16)$$

$$(\text{СИ}) \quad P = \chi(\epsilon_0 E_0 - NP); \quad P = \frac{\chi \epsilon_0}{1 + N\chi} E_0.$$

Величина поляризации зависит от деполяризующего фактора N . Если восприимчивость χ очень велика по сравнению с N , то

$$(СГС) \quad P \approx \frac{E_0}{N}; \quad (СИ) \quad P \approx \frac{\epsilon_0 E_0}{N}. \quad (13.17)$$

В этом предельном случае величина поляризации определяется в основном формой образца. Если нас интересует определение диэлектрической восприимчивости χ материала, то следует избегать ситуаций, отвечающих этому предельному случаю.

ЛОКАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ НА АТОМЕ

Величина локального электрического поля, действующего на атом в узле кристаллической решетки, значительно отличается от величины макроскопического электрического поля. В этом легко убедиться уже при рассмотрении простого случая, когда расположение соседей данной точки решетки имеет кубическую симметрию, а кристалл имеет форму шара¹⁾. Для макроскопического электрического поля в образце сферической формы согласно (13.15) имеем

$$(СГС) \quad E = E_0 + E_1 = E_0 - \frac{4\pi}{3} P, \quad (13.18)$$

$$(СИ) \quad E = E_0 + E_1 = E_0 - \frac{1}{3\epsilon_0} P.$$

Рассмотрим поле, действующее на атом в центре шара (как мы увидим ниже, выбор местоположения атома не играет особой роли, результат от этого не зависит). Если моменты всех диполей параллельны оси z и равны p , то z -компонента этого поля в центре шара согласно (13.5б) будет равна сумме полей, создаваемых всеми другими диполями:

$$(СГС) \quad E_{\text{dip}} = p \sum_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} = p \sum_i \frac{2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2}{r_i^5}. \quad (13.19)$$

В системе СИ следует p заменить на $p/4\pi\epsilon_0$. Направления x , y , z эквивалентны в силу предположенной симметрии решетки и выбора формы кристалла (сферы); таким образом, имеем:

$$\sum_i \frac{z_i^2}{r_i^5} = \sum_i \frac{x_i^2}{r_i^5} = \sum_i \frac{y_i^2}{r_i^5}; \quad (13.20)$$

¹⁾ Расположение соседей атома в узлах кубического кристалла не обязательно имеет кубическую симметрию. Например, расположение соседей иона кислорода O^{2-} в структуре титаната бария (см. рис. 14.2) не обладает кубической симметрией. Однако расположение ионов Na^+ и ионов Cl^- в решетке $NaCl$ (а также ионов Cs^+ и Cl^- в решетке $CsCl$) обладает кубической симметрией. Говоря о поле, действующем на атом в каком-то узле решетки, мы имеем в виду поле, действующее на любой атом в таком же узле.

отсюда следует, что

$$E_{\text{dip}} = 0. \quad (13.21)$$

В этом случае (атом в решетке кубической симметрии в сферическом образце) локальное поле равно как раз внешнему полю:

$$E_{\text{loc}} = E_0. \quad (13.22)$$

Следовательно, локальное поле далеко не то же, что среднее макроскопическое поле.

Выведем теперь выражение для локального поля для узла в произвольной решетке (не обязательно кубической симметрии). Локальное поле, действующее на атом, есть сумма поля от внешних источников E_0 и полей от диполей внутри образца. Из поля диполей удобно выделить часть, при расчете которой суммирование по диполям можно заменить интегрированием. Локальное поле можно записать в виде

$$E_{\text{loc}} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3. \quad (13.23)$$

Здесь

E_0 — поле, создаваемое фиксированными зарядами вне тела;

E_1 — деполяризующее поле от зарядов на внешней поверхности образца с поверхностной плотностью, равной $\hat{n} \cdot P$;

E_2 — поле Лорентца (в полости). Это — поле, создаваемое зарядами на внутренней поверхности сферической полости, фактивно вырезанной в поляризованном образце; оно действует на атом в центре полости, см. рис. 13.7 (введение такой полости — в сущности лишь математический прием расчета поля E_2);

E_3 — поле, создаваемое атомами внутри полости.

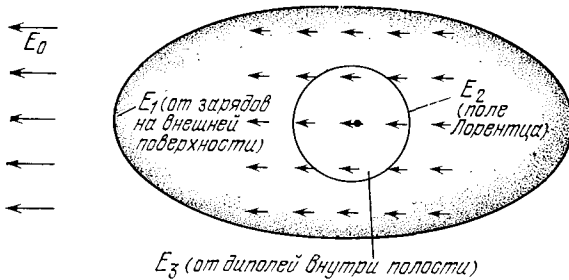


Рис. 13.7. Внутреннее электрическое поле, действующее на атом в кристалле, состоит из внешнего поля E_0 и поля, обусловленного всеми остальными атомами кристалла. В этом последнем обычно выделяют три составляющих, вводя воображаемую полость в виде сферы, центр которой совпадает с данным атомом. Для поля в центре, создаваемого дипольными полями других атомов, ограничиваются суммированием полей от всех атомов внутри сферы. Это поле обозначено через E_3 ; для кристаллов кубической симметрии оно равно нулю. Эффект от атомов вне сферы можно описывать как действие однородно поляризованной диэлектрической среды. Поле, создаваемое при этом в центре сферы, равно $E_1 + E_2$, где E_1 — деполяризующее поле, обусловленное зарядами, наведенными на внешней поверхности образца, а E_2 — поле, создаваемое зарядами на внутренней поверхности сферы.

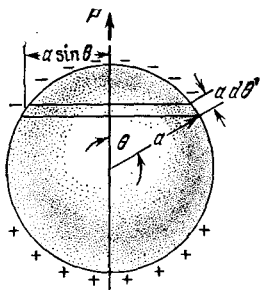


Рис. 13.8. К вычислению поля в центре сферической полости, вырезанной в однородно поляризованном диэлектрике. Заряд слоя $= 2\pi a \sin \theta \cdot a d\theta \cdot P \cos \theta$.

В сущности сумма $E_1 + E_2 + E_3$ описывает всю ту часть локального поля, действующего на данный атом, которая обусловлена дипольными моментами всех других атомов образца; поэтому можно записать:

$$\text{(СГС)} \quad E_1 + E_2 + E_3 = \sum_i \frac{3(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i - r_i^2 \mathbf{p}_i}{r_i^5}. \quad (13.24)$$

(В системе СИ \mathbf{p}_i заменяется на $\mathbf{p}_i/4\pi\epsilon_0$.) Диполи, расположенные на расстояниях, больших примерно десяти постоянных решетки от рассматриваемого атома, дают лишь плавно изменяющийся вклад в сумму; расчет этого вклада сводится к вычислению двух поверхностных интегралов [см. сноску после формулы (13.7)]. Один интеграл берется по внешней поверхности эллипсоидального образца и дает поле E_1 [см. (13.11)]. Второй интеграл определяет E_2 ; его можно брать по любой внутренней поверхности, охватывающей рассматриваемую точку (только необходимо, чтобы расстояние точки до поверхности было достаточно большим, скажем, около 50 Å). Тогда при расчете поля E_3 надо учитывать все диполи, не включенные в объем образца между внешней поверхностью образца и внутренней поверхностью, по которой проводится интегрирование для расчета E_2 . Наиболее удобно выбирать внутреннюю поверхность в форме сферы.

Поле Лорентца E_2 . Поле E_2 , обусловленное поляризационными зарядами на поверхности фиктивной полости, было впервые вычислено Лорентцом в 1878 г. Если через θ обозначить полярный угол (см. рис. 13.8), отсчитываемый от направления поляризации как оси, то плотность зарядов на поверхности сферической полости (пусть радиус сферы равен a) в окрестности точки, задаваемой радиусом-вектором под углом θ , будет равна $-P \cos \theta$. Электрическое поле в центре полости

$$\text{(СГС)} \quad E_2 = \int_0^\pi (a^{-2}) (2\pi a \sin \theta) (a d\theta) (P \cos \theta) (\cos \theta) = \frac{4\pi}{3} P; \quad (13.25)$$

$$\text{(СИ)} \quad E_2 = \frac{1}{3\epsilon_0} P.$$

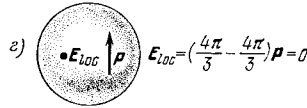
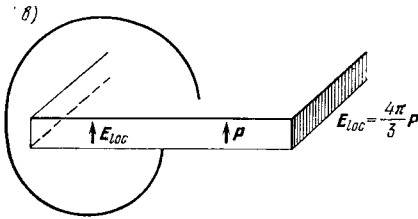
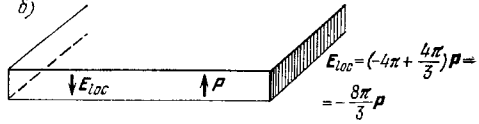
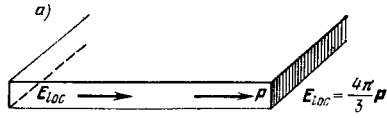
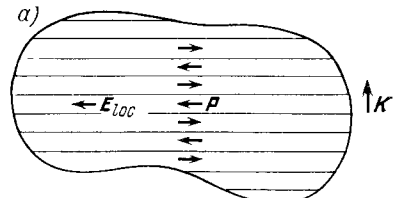
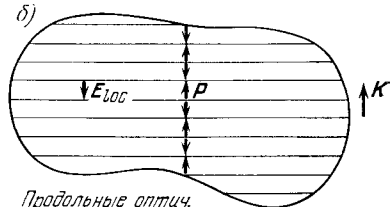


Рис. 13.9. Локальное электрическое поле E_{loc} в диэлектрике, обусловленное только однородной поляризацией P . Предполагается, что окружение атома в данной точке имеет кубическую симметрию и поэтому $E_3 = 0$. Проиллюстрированы четыре типичных случая расположения векторов P и E_{loc} . а) Вектор P лежит в плоскости тонкой пластинки. б) Вектор P перпендикулярен к плоскости пластинки. в) Вектор P направлен так же, как и в случае б, но на обе поверхности пластинки нанесена металлическая пленка и поверхности закорочены проводником. г) Сфера; при любом направлении вектора P имеем: $E_{loc} = 0$. (Чтобы получить выражение для E_{loc} в системе СИ, надо умножить P на $1/4\pi\epsilon_0$.)



Перпендикулярные оптич. фононы: $E_{loc} = \frac{4\pi}{3} P$ (CGS)



Продольные оптич. фононы:

$$E_{loc} = (-4\pi + \frac{4\pi}{3})P = -\frac{8\pi}{3} P \text{ (CGS)}$$

Рис. 13.10. Характерное расположение локального электрического поля E_{loc} и поляризации P при распространении поперечных и продольных оптических фононов. Локальное электрическое поле (обусловленное взаимодействием на больших расстояниях) обнаруживает тенденцию способствовать деформации, сопровождающей распространение поперечных оптических фононов (случай а), но в то же время препятствует деформации, сопровождающей распространение продольных оптических фононов (случай б). Поэтому $\omega_L > \omega_T$. Значения локального поля (пропорциональные длине стрелок) относятся к структуре, в которой ионы находятся в окружении кубической симметрии. Горизонтальные линии соответствуют атомным цепочкам (или атомным плоскостям).

Поле диполей внутри полости E_3 . Поле E_3 , обусловленное диполями внутри сферической полости, является единственной величиной, зависящей от атомной структуры кристалла. Мы уже показали [см. (13.19) — (13.21)], что для точки внутри кристалла, расположение атомов вокруг которой имеет кубическую симметрию,

$$\mathbf{E}_3 = 0, \quad (13.26)$$

если все атомы образуют точечные диполи, моменты которых *параллельны* друг другу. Величина E_3 для тетрагональных и простых гексагональных решеток приведена в работе Мюллера [6] (см. также статью Мак Кихана [7]).

Для полного локального поля в точке с кубическим окружением согласно (13.23) и (13.26) имеем:

$$\text{(СГС)} \quad \mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}, \quad (13.27)$$

$$\text{(СИ)} \quad \mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}.$$

Локальные поля для различных случаев расположения \mathbf{P} в пластинке (а также для шара) показаны на рис. 13.9. Выражение (13.27) называют *формулой Лорентца*; она утверждает, что поле, действующее на атом с кубическим окружением, равно сумме макроскопического поля \mathbf{E} [см. (13.18)] и поля, обусловленного поляризацией всех других атомов образца, равного $4\pi\mathbf{P}/3$ (или $\mathbf{P}/3\epsilon_0$). Экспериментальные данные для кубических ионных кристаллов [8, 9] подтверждают формулу Лорентца. Локальные поля для оптических фононов в ионных кристаллах зависят от характера поляризации (см. рис. 13.10).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

Диэлектрическая проницаемость ϵ изотропной среды (или среды с кубической симметрией) определяется отношением D/E :

$$\text{(СГС)} \quad \epsilon = \frac{E + 4\pi P}{E} = 1 + 4\pi\chi, \quad \text{(СИ)} \quad \epsilon = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} = 1 + \chi, \quad (13.28)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость; связь χ с ϵ дается соотношением

$$\text{(СГС)} \quad \chi = \frac{P}{E} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}, \quad \text{(СИ)} \quad \chi = \frac{P}{\epsilon_0 E} = \epsilon - 1. \quad (13.29)$$

Здесь E — макроскопическое электрическое поле. В некубических диэлектрических кристаллах связь между χ и ϵ несколько сложнее, поскольку эти величины в общем случае являются тензорами:

$$\begin{aligned} \text{(СГС)} \quad P_\mu &= \chi_{\mu\nu} E_\nu, & \epsilon_{\mu\nu} &= 1 + 4\pi\chi_{\mu\nu}; \\ \text{(СИ)} \quad P_\mu &= \chi_{\mu\nu} \epsilon_0 E_\nu, & \epsilon_{\mu\nu} &= 1 + \chi_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (13.30)$$

Поляризуемость α атома определяется через локальное электрическое поле:

$$p = \alpha E_{\text{loc}}, \quad (13.31)$$

где p — дипольный момент атома. Это определение α имеет одинаковый вид как для системы СГС, так и для системы СИ, хотя некоторые авторы в системе СИ записывают определение α в виде $p = \alpha \epsilon_0 E_{\text{loc}}$. Заметим, что величина α является характеристикой атома (или иона), в то время как диэлектрическая проницаемость будет зависеть также и от того, как атомы расположены в кристалле.

Поляризуемость в системе единиц СГС имеет размерность (длина)³, дипольный момент — размерность (заряд \times длина), электрическое поле — (заряд/длина²).

Поляризация кристалла может быть приближенно записана в виде суммы произведений поляризуемостей атомов на соответствующие локальные электрические поля, а именно:

$$P = \sum_j N_j p_j = \sum_j N_j \alpha_j E_{\text{loc}}(j), \quad (13.32)$$

где N_j — число атомов в единице объема, имеющих поляризуемость α_j , и $E_{\text{loc}}(j)$ — локальное поле, действующее на атом в точке j . Далее мы хотим найти связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостями атомов. Очевидно, что для этого нужно знать зависимость между макроскопическим и локальным электрическими полями. Мы дадим вывод в системе СГС, а окончательный результат приведем также и в системе СИ.

Если локальное поле задается формулой Лорентца (13.27), то имеем:

$$\text{(СГС)} \quad P = \left(\sum N_j \alpha_j \right) \left(E + \frac{4\pi}{3} P \right). \quad (13.33)$$

Разрешив (13.33) относительно P , получим восприимчивость:

$$\text{(СГС)} \quad \chi = \frac{P}{E} = \frac{\sum N_j \alpha_j}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j}. \quad (13.34)$$

По определению $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ (в системе СГС); тогда из (13.34) получим:

$$\text{(СГС)} \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j; \quad \text{(СИ)} \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_j \alpha_j. \quad (13.35)$$

Этот результат известен как *формула Клаузиуса — Мосотти*. Она устанавливает связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью, но, разумеется, лишь для тех кристаллических структур, для которых можно получить выражение для локального поля Лорентца.

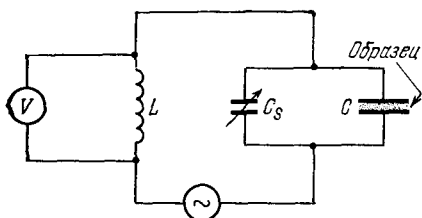


Рис. 13.11. Схема установки для измерения диэлектрической проницаемости диэлектрика, помещаемого в конденсатор. Если емкость конденсатора с диэлектриком равна C , то, подбирая значение емкости калиброванного конденсатора C_s так, чтобы колебательный контур имел резонансную частоту

$\omega_0 = 1/\sqrt{L(C_s + C)}$, совпадающую с собственной частотой ω_0 колебательного контура с конденсатором, не содержащим диэлектрика, легко определить диэлектрическую проницаемость ϵ .

Измерение диэлектрической проницаемости. Обычный метод измерения диэлектрической проницаемости вещества основан на сравнении емкости C'' конденсатора, заполненного веществом, с емкостью C' пустого конденсатора. Отношение C''/C' как раз и равно диэлектрической проницаемости ϵ . В принципе определение величины емкости можно свести к нахождению произведения LC резонансного контура (схема которого приведена на рис. 13.11). На этой схеме C_s — калиброванный переменный конденсатор, а C — конденсатор, в который можно поместить образец диэлектрика. Изменяя емкость калиброванного конденсатора так, чтобы добиться резонанса, имеющего место при частоте $\omega_0 = [L(C_s + C)]^{-1/2}$ (при введенном во второй конденсатор образце), затем (при вынутом образце) доводя C_s до величины, отвечающей той же резонансной частоте ω_0 , и приравнивая правые части выражений для ω_0 , легко найти C' и C'' , а, следовательно, и ϵ .

Осуществленные конкретные схемы измерения (основанные на описанном принципе) неоднократно публиковались в литературе. При микроволновых частотах техника измерений несколько иная; в этом случае чаще измеряют не емкость, а длину электромагнитной волны (в образце и в отсутствие образца). Тогда диэлектрическая проницаемость получается из формулы

$$\frac{\lambda_{\text{вакуум}}}{\lambda_{\text{образец}}} = \sqrt{\epsilon\mu},$$

где μ — магнитная проницаемость вещества относительно вакуума.

Электронная поляризуемость. В полной поляризуемости α можно обычно выделить три части ¹⁾: электронную, ионную и

¹⁾ В гетерогенных материалах имеется обычно также поляризация, связанная со скоплением заряда на границах зерен, включений и других структурных неоднородностях (так называемая *interfacial polarization*). Этот вид поляризации, мало интересный с научной стороны, имеет тем не менее важное практическое значение, поскольку технические изоляционные материалы обычно гетерогенны.

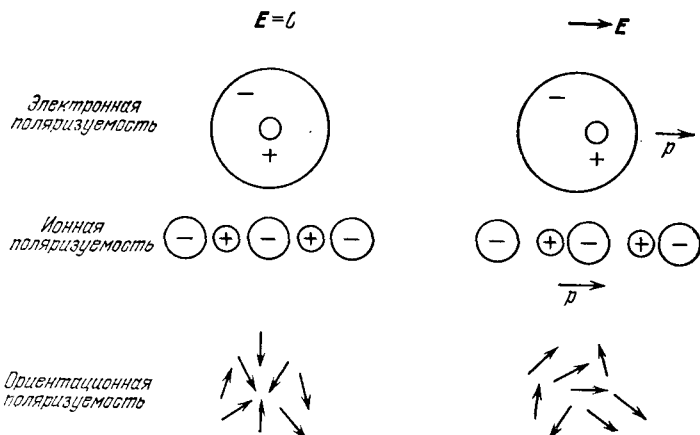


Рис. 13.12. Схематическое изображение трех основных типов вкладов в поляризуемость. Слева — ситуация в отсутствие внешнего поля E , справа — при включении поля E ; p — вектор дипольного момента.

ориентационную (дипольную). Рис. 13.12 иллюстрирует механизм этих видов поляризуемости. Электронная поляризуемость обусловлена смещением электронной оболочки атома относительно ядра. Ионная поляризуемость вызвана смещением заряженных ионов по отношению к другим ионам. Ориентационная (дипольная) поляризуемость возникает, когда вещество состоит из молекул, обладающих постоянными электрическими дипольными моментами, которые могут более или менее свободно изменять свою ориентацию во внешнем электрическом поле.

Один из способов экспериментального разделения вкладов различных видов поляризуемости показан на рис. 13.13.

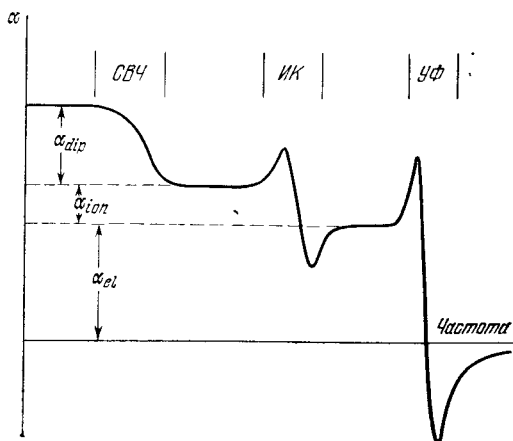


Рис. 13.13. Частотная зависимость вещественной части полной поляризуемости ($\alpha = \alpha_{dip} + \alpha_{ion} + \alpha_{el}$) в общем случае. Показаны области, где каждый из вкладов в α особенно существен, и соотношение между ними.

В области оптических частот диэлектрическая проницаемость обусловлена почти полностью электронной поляризуемостью. Доли ионной и ориентационной поляризуемости при высоких частотах малы из-за инерции молекул и ионов. В области оптических частот формулу (13.35) можно записать в виде

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j^{\text{el}}, \quad (13.36)$$

где использована связь: $n^2 = \epsilon$ (n — показатель преломления). Применяя формулу (13.36) к различным кристаллам, мы можем определить эмпирические значения электронных поляризуемостей, которые находятся в разумном согласии с наблюдаемыми значениями показателя преломления. Полученные таким путем величины α^{el} приведены в табл. 13.1. Эти значения не являются вполне самосогласованными, так как электронная поляризуемость ионов несколько зависит от окружения иона в конкретном кристалле. Отметим, что отрицательные ионы имеют обычно большие значения поляризуемости, чем положительные ионы, что обусловлено большими их размерами (см. табл. 3.7).

Классическая теория электронной поляризуемости. Если силы, удерживающие электрон в атоме, можно считать гармонич-

ТАБЛИЦА 13.1

Электронная поляризуемость ионов в единицах 10^{-24} см³

Полинг ПК			He 0,201	Li ⁺ 0,029 0,029	Be ²⁺ 0,008	B ³⁺ 0,003	C ⁴⁺ 0,0013
Полинг ПК — ТКШ	O ²⁻ 3,88 (2,4)	F ⁻ 1,04 0,87	Ne 0,390	Na ⁺ 0,179 0,312	Mg ²⁺ 0,094	Al ³⁺ 0,052	Si ⁴⁺ 0,0165
Полинг ПК — ТКШ	S ²⁻ 10,2 (5,5)	Cl ⁻ 3,66 3,06	Ar 1,62	K ⁺ 0,83 1,14	Ca ²⁺ 0,47 (1,1)	Sc ³⁺ 0,286	Ti ⁴⁺ 0,185 (0,19)
Полинг ПК — ТКШ	Se ²⁻ 10,5 (7,0)	Br ⁻ 4,77 4,28	Kr 2,46	Rb ⁺ 1,40 1,76	Sr ²⁺ 0,86 (1,6)	Y ³⁺ 0,55	Zr ⁴⁺ 0,37
Полинг ПК — ТКШ	Te ²⁻ 14,0 (9,0)	I ⁻ 7,10 6,52	Xe 3,99	Cs ⁺ 2,42 3,02	Ba ²⁺ 1,55 (2,5)	La ³⁺ 1,04	Ce ⁴⁺ 0,73

Значения, приведенные в таблице, взяты из статей Полинга [10], Пирейна и Картхейзера [11] (сокращенно ПК) и Тессмана, Кана и Шошли [8] (сокращенно ТКШ). В работах ПК и ТКШ поляризуемости определялись частотами соответствующих D-линий натрия.

Значения приведены в единицах СГС; чтобы перейти к единицам СИ, следует умножить приведенные в таблице значения на $(1/9) \cdot 10^{-15}$.

ческими, то резонансное поглощение электромагнитных волн атомами будет иметь место при частоте

$$\omega_0 = (\beta/m)^{1/2}, \quad (13.37)$$

где β — силовая постоянная. Смещение x электрона, вызванное приложением поля E_{loc} , можно определить из соотношения

$$-eE_{\text{loc}} = \beta x = m\omega_0^2 x. \quad (13.38)$$

Следовательно, для статической электронной поляризуемости имеем:

$$\alpha^{\text{el}} = \frac{p}{E_{\text{loc}}} = -\frac{ex}{E_{\text{loc}}} = \frac{e^2}{m\omega_0^2}. \quad (13.39)$$

Электронная поляризуемость зависит от частоты, и, как показывает расчет, данный в приводимом ниже примере, если на атом действует переменное электрическое поле частоты ω , то

$$\alpha^{\text{el}} = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (13.40)$$

Однако в оптической области зависимость поляризуемости от частоты (дисперсия) довольно слабая и для большинства прозрачных материалов обычно мало существенна.

Пример. Частотная зависимость. Найдём частотную зависимость электронной поляризуемости электрона в атоме, для которого резонансная частота равна ω_0 . Будем считать, что такую систему можно рассматривать как простой гармонический осциллятор.

Запишем уравнение движения электрона в локальном электрическом поле $E_{\text{loc}} \sin \omega t$:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\omega_0^2 x = -eE_{\text{loc}} \sin \omega t. \quad (13.41)$$

Если искать решение в виде $x = x_0 \sin \omega t$, то получим:

$$m(-\omega^2 + \omega_0^2)x_0 = -eE_{\text{loc}}. \quad (13.42)$$

Дипольный момент имеет амплитуду

$$p_0 = -ex_0 = \frac{e^2 E_{\text{loc}}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (13.43)$$

откуда сразу получим (13.40).

В квантовой теории получено выражение, аналогичное (13.40):

$$\alpha^{\text{el}} = \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f_{ij}}{\omega_{ij}^2 - \omega^2}, \quad (13.44)$$

где f_{ij} — сила осциллятора, характеризующая переходы электронов в атомном диполе между атомными состояниями i и j . Выражение (13.44) относится к свободным атомам, для твердых тел оно должно быть несколько изменено.

Ориентационная поляризуемость. Статическая диэлектрическая проницаемость воды при комнатной температуре равна 81, а при оптических частотах — всего лишь 1,77. Это различие связано главным образом с ориентационной поляризацией, которая, будучи эффективной при низких частотах, становится значительно менее существенной для частот, превышающих 10^{10} Гц. На рис. 13.14 показана типичная температурная зависимость ориентационной поляризуемости молекул метанового ряда. Молекула CH_3Cl имеет наибольший постоянный электрический дипольный момент, а молекулы крайних членов метанового ряда, CH_4 и CCl_4 , симметричны и вообще не обладают постоянным дипольным моментом.

Тенденции постоянных дипольных моментов ориентироваться вдоль направления электрического поля противостоит тепловое движение. Потенциальная энергия U молекулы с постоянным моментом p в поле E есть

$$U = -p \cdot E = -pE \cos \theta, \quad (13.45)$$

где θ — угол между вектором момента и направлением поля. Величина поляризации P определяется в этом случае соотношением

$$P = Np \langle \cos \theta \rangle, \quad (13.46)$$

где N — концентрация (число молекул в единице объема), $\langle \cos \theta \rangle$ — среднее значение $\cos \theta$, взятое по пространственному распределению дипольных моментов в состоянии теплового равновесия.

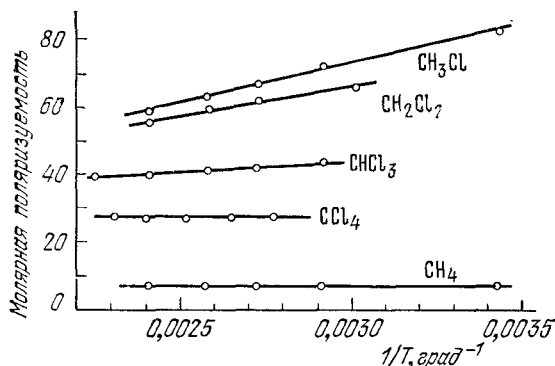


Рис. 13.14. Зависимость молярной поляризуемости от обратной абсолютной температуры для соединений метанового ряда в газообразном состоянии при замещении водорода хлором. Эта зависимость иллюстрирует переход от полярного диэлектрика (наибольшая поляризуемость для CH_3Cl) к неполярному (чистый метан CH_4 и чистый четыреххлористый углерод CCl_4). Светлые кружки — экспериментальные точки. Молярная поляризуемость равна произведению отношения $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ на молярный объем. (По Зангеру [12].)

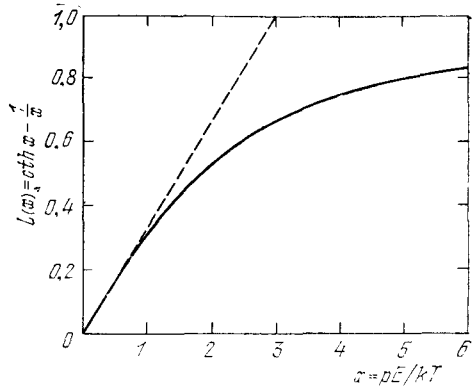


Рис. 13.15. График функции Ланжевена $L(x)$, где $x \equiv pE/k_B T$. Наклон кривой в начале координат показан пунктирной прямой. Величина поляризации, составляющая 80% от значения, отвечающего насыщению, соответствует $pE/k_B T = 5$.

Согласно закону распределения Больцмана (применимому в данном случае. -- *Ред.*) относительная вероятность того, что момент молекулы расположен в элементе телесного угла $d\Omega$, пропорциональна $\exp(-U/k_B T)$, и поэтому

$$\langle \cos \theta \rangle = \left(\int e^{-\beta U} \cos \theta d\Omega \right) \cdot \left(\int e^{-\beta U} d\Omega \right)^{-1}, \quad (13.47)$$

где введено обозначение $\beta \equiv 1/k_B T$. Интегрирование в (13.47) должно быть выполнено по полному телесному углу, т. е. по всем значениям азимутального угла φ , что сразу дает 2π , и по всем значениям θ :

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \cos \theta \exp(\beta p E \cos \theta) d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \exp(\beta p E \cos \theta) d\theta}, \quad (13.48)$$

поскольку $d\Omega = \sin \theta d\varphi d\theta$. Введя для сокращения обозначения

$$s \equiv \cos \theta, \quad x \equiv pE/k_B T,$$

вычислим (13.48):

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle &= \left(\int_{-1}^{+1} e^{sx} s ds \right) \cdot \left(\int_{-1}^{+1} e^{sx} ds \right)^{-1} = \frac{d}{dx} \ln \int_{-1}^{+1} e^{sx} ds = \\ &= \frac{d}{dx} \ln(e^x - e^{-x}) - \frac{d}{dx} \ln x = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} \equiv L(x). \end{aligned} \quad (13.49)$$

Соотношение (13.49) определяет функцию Ланжевена $L(x)$. График этой функции ¹⁾ приведен на рис. 13.15; ясно видно, что при $pE \gg k_B T$ она обнаруживает насыщение.

¹⁾ Таблицы значений функции Ланжевена имеются, например, в справочнике [13].

С точки зрения экспериментатора наиболее важен случай, когда $pE \ll k_B T$. В системе СГС дипольные моменты молекул имеют величину порядка 10^{-18} СГС-ед. заряда·см, поэтому при $E = 3000$ В/см $= 10$ СГСЭ-ед. напряженности·см $^{-1}$ произведение $pE \approx 10^{-17}$ эрг. В системе СИ дипольные моменты имеют порядок величины 10^{-29} Кл·м. При комнатной температуре $k_B T \approx 4 \cdot 10^{-14}$ эрг, и, следовательно, $x \equiv pE/k_B T \approx 1/4000$. При $x \ll 1$ имеем:

$$\text{cth } x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots; \quad L(x) \approx \frac{x}{3} = \frac{pE}{3k_B T}, \quad (13.50)$$

а поляризация

$$P = Np \langle \cos \theta \rangle = \frac{Np^2 E}{3k_B T}. \quad (13.51)$$

Таким образом, ориентационная поляризуемость (т. е. средняя поляризация, приходящаяся на одну молекулу)

$$\alpha_{\text{dip}} = \frac{p^2}{3k_B T}. \quad (13.52)$$

При комнатной температуре ориентационная поляризуемость α_{dip} того же порядка величины, что и электронная поляризуемость α_{el} .

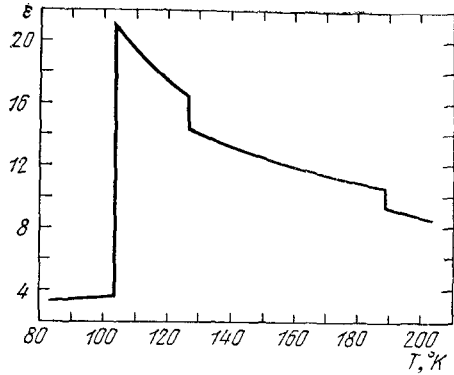
Практически дипольный момент p можно определить, построив график зависимости экспериментальных значений α или отношения $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ в (13.35) от обратной температуры $1/T$ (см. рис. 13.14). Тангенс угла наклона прямых просто связан с величиной p . Таким путем был найден, например, дипольный момент молекулы воды:

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 1,87 \cdot 10^{-18} \text{ СГСЭ-ед.заряда} \cdot \text{см.}$$

Для дипольных моментов часто применяют единицу дипольного момента — *дебай* (обозначается D), равную 10^{-18} СГСЭ-ед.заряда·см; она имеет порядок величины произведения заряда электрона на межатомное расстояние.

Ориентация диполей в твердых телах. Способность молекулы изменять свою ориентацию в твердом теле сильно зависит от формы молекулы и сил взаимодействия с окружающими ее атомами (ее окружением). Чем ближе форма молекулы к сферической и чем меньше ее дипольный момент, тем легче и быстрее молекула может изменить свою ориентацию при изменении направления или величины электрического поля. Например, метан (CH_4) имеет симметричные неполярные молекулы, которые могут легко и свободно вращаться в твердом состоянии. Достаточно легко вращаются также молекулы водорода (H_2) в твердом водороде. Менее симметричные молекулы, такие как HCl или H_2O , имеют в твердой фазе несколько устойчивых ориентаций и сравнительно медленно переходят от одной устойчивой

Рис. 13.16. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ для сероводорода при частоте внешнего поля 5 кГц. Переход из твердого состояния в жидкое происходит примерно при 190°К. (Из работы Смита и Хичкока [14].)



ориентации к другой. Среднее время такого перехода называют *временем релаксации*.

Диэлектрическая проницаемость ϵ твердого сероводорода (H_2S) как функция температуры показана на рис. 13.16. Следует обратить внимание на резкое возрастание ϵ при понижении температуры и скачкообразное падение в области 105°К, что, по-видимому, свидетельствует о переходе в упорядоченное состояние, в котором направления осей молекул H_2 образуют правильное расположение. Ход изменения ϵ выше температуры перехода может навести на мысль о свободном вращении, однако, с другой стороны, вид графика в целом скорее можно объяснить, допуская лишь несколько дискретных разрешенных ориентаций для каждого диполя, так что наблюдаемая зависимость ϵ от T едва ли может служить доказательством свободного вращения.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

В твердых и жидких телах, состоящих из полярных молекул, основная доля разности между низкочастотным и высокочастотным (оптическим) значениями диэлектрической проницаемости обусловлена вкладом ориентационной поляризации (напомним, что высокочастотная диэлектрическая проницаемость равна квадрату показателя преломления). Время релаксации мы выше ввели как интервал времени, характеризующий быстроту возвращения возмущенной системы в равновесное состояние. Введем теперь *частоту релаксации* как величину, обратную времени релаксации. Когда частота внешнего переменного поля выше частоты релаксации, изменения, происходящие в системе, не будут следовать изменениям поля, т. е. реакция системы на воздействие поля будет запаздывать во времени.

Значения частоты релаксации для процессов ориентации изменяются в весьма широких пределах и могут сильно зависеть от температуры. Например, для воды при комнатной температуре частота релаксации равна примерно $3 \cdot 10^{10}$ Гц; для льда

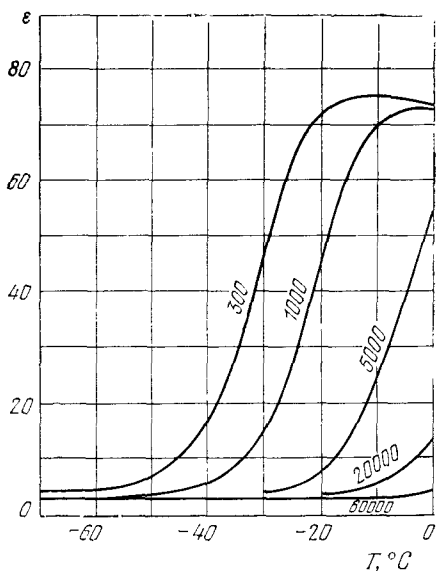


Рис. 13.17. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости льда при различных частотах [15]. Значения частоты в Гц приведены около кривых.

при -20°C частота релаксаций оказывается порядка 1 кГц (см. рис. 13.17).

Дебаевское время релаксации. Дебаю [16] принадлежит изящное рассмотрение диэлектрической релаксации полярных молекул в жидкостях¹⁾. Главный его результат — выражение для зависимости ориентационной части поляризуемости от частоты ω внешнего поля $E \sim \exp(-i\omega t)$:

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 - i\omega\tau}, \quad (13.53)$$

где τ — время релаксации, α_0 — статическая ориентационная поляризуемость. В жидкостях время релаксации связано с вязкостью η приближенным соотношением

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{k_B T}, \quad (13.54)$$

где a — радиус молекулы, которая предполагается сферической. По этой формуле для воды при комнатной температуре (полагая $a \approx 10^{-8}$ см, $\eta = 0,01$ пуаз) получим: $\tau \approx 10^{-11}$ сек. Это значение времени релаксации приближенно согласуется с опытом.

Времена релаксации для твердых тел обычно много больше, чем для жидкостей, поскольку в твердых телах внутренние дви-

¹⁾ Переход от области резонанса к областям, где имеет место «обычная» релаксация, обсуждается в обзоре Ван Флека и Вайскопфа [17].

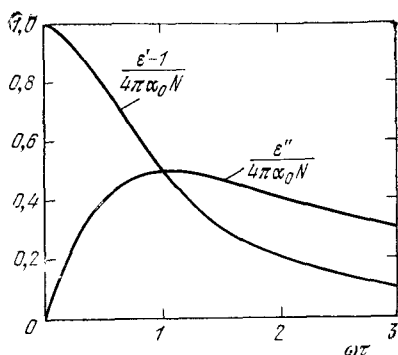


Рис. 13.18. Частотная зависимость вещественной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ при наличии ориентационного механизма релаксации. (Единицы СГС.)

жения ограничены более жесткими рамками. Брекенридж [18] установил связь между наблюдаемыми диэлектрическими потерями в галогенидах щелочных металлов и перемещениями решеточных дефектов в этих кристаллах¹⁾. Диэлектрические потери, обусловленные перескоками электронов между узлами решетки в кристаллах окислов переходных металлов, рассматривали Хоутен и Босман [20]. Шеферд и Феер [21] сообщили, что ионы OH^- , введенные на места ионов Cl^- в кристаллах KCl , вблизи 1°K имеют время релаксации меньше 10^{-10} сек. Ионы OH^- имеют в этом кристалле шесть равновероятных ориентаций, т. е. дипольные моменты могут располагаться вдоль любого из ребер куба.

Комплексная диэлектрическая проницаемость. При наличии процессов релаксации диэлектрическую проницаемость удобно записывать в комплексном виде. Если для поляризуемости справедлива формула Дебая (13.53), то, полагая локальное поле равным внешнему, получим:

$$(\text{СГС}) \quad \epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' = 1 + \frac{4\pi\alpha_0 N}{1 - i\omega\tau} = 1 + \frac{4\pi\alpha_0 N}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{4\pi\alpha_0\omega\tau N}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (13.55)$$

Графики зависимости ϵ' и ϵ'' от произведения $\omega\tau$ приведены на рис. 13.18. Заметим, что уменьшение ϵ' (вещественной части ϵ) имеет место вблизи максимума ϵ'' (мнимой части ϵ). Такой ход изменения ϵ' и ϵ'' с частотой служит частным примером более общего результата²⁾, согласно которому зависимость $\epsilon'(\omega)$ от частоты влечет за собой также и зависимость $\epsilon''(\omega)$ от частоты.

В системе СИ следует заменить 4π на $1/\epsilon_0$.

¹⁾ См. также обзор Фольгера [19].

²⁾ Связь между $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ известна под названием соотношений Крамера — Кронига; см., например, книгу Киттеля [22].

РЕЗЮМЕ ¹⁾

1. Электрическое поле, усредненное по объему образца, является именно тем электрическим полем \mathbf{E} , которое фигурирует в уравнениях Максвелла. Его называют макроскопическим электрическим полем.

2. Электрическое поле, действующее на атом с номером j , расположенный в точке \mathbf{r}_j , мы называем локальным электрическим полем и обозначаем \mathbf{E}_{loc} . Поле \mathbf{E}_{loc} вычисляется как сумма полей, создаваемых всеми электрическими зарядами частиц кристалла; поля, формирующие \mathbf{E}_{loc} , объединяются по группам, каждая из которых отвечает одному члену в сумме

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j) = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3(\mathbf{r}_j),$$

где только \mathbf{E}_3 пробегает несколько различных значений в пределах элементарной ячейки кристалла. Члены суммы в правой части выражения для \mathbf{E}_{loc} имеют следующий смысл:

\mathbf{E}_0 — внешнее электрическое поле;

\mathbf{E}_1 — деполяризующее поле, обусловленное зарядами, образующимися на границах образца;

\mathbf{E}_2 — поле, создаваемое поляризацией объема кристалла вне малой сферы с центром в точке \mathbf{r}_j ;

$\mathbf{E}_3(\mathbf{r}_j)$ — поле в точке \mathbf{r}_j , создаваемое всеми атомами, находящимися внутри малой сферы с центром в точке \mathbf{r}_j .

3. Макроскопическое электрическое поле \mathbf{E} , фигурирующее в уравнениях Максвелла, равно сумме $\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1$; оно в общем случае не равно $\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j)$.

4. Если образец имеет форму эллипсоида, то деполяризующее поле имеет компоненты $E_{1\mu} = -N_{\mu\nu}P_\nu$, где $N_{\mu\nu}$ — тензор деполяризующих факторов. Поляризация \mathbf{P} определяется как дипольный момент единицы объема. В случае образца, имеющего форму сферы, деполяризующий фактор $N = 4\pi/3$.

5. Поле \mathbf{E}_2 называется полем Лорентца; для него имеем выражение

$$\mathbf{E}_2 = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}.$$

6. Поляризуемость атома, обозначаемая через α , определяется как коэффициент пропорциональности в линейной зависимости дипольного момента \mathbf{p} от создающего его локального поля \mathbf{E}_{loc} :

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{\text{loc}}.$$

7. Диэлектрическая восприимчивость χ и диэлектрическая проницаемость ϵ определяются через макроскопическое электрическое поле \mathbf{E} соотношениями:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \epsilon\mathbf{E} = (1 + 4\pi\chi)\mathbf{E}, \quad \text{или} \quad \chi = P/E.$$

В системе единиц СИ имеем: $\chi = P/\epsilon_0 E$.

¹⁾ Во всех выражениях использована система единиц СГС.

8. Для атома, положение которого отвечает кубической симметрии, поле $E_{\text{loc}} = E + (4\pi/3)P$; в этом случае имеет место формула Клаузиуса — Мосотти (13.35).

9. Для полярных диэлектриков, состоящих из молекул с постоянным дипольным моментом p , при выполнении условия $pE \ll k_B T$ вклад в поляризуемость описывается выражением: $\alpha = \alpha_0 + p^2/3k_B T$ (формула Ланжевена — Дебая).

ЗАДАЧИ

13.1 Поляризуемость атомного водорода. Рассмотреть полуклассическую модель атома водорода (в основном состоянии), помещенного в электрическое поле, перпендикулярное к плоскости орбиты (рис. 13.19). Показать, что для этой модели $\alpha = a_H^3$, где a_H — боровский радиус электрона (невозбужденное состояние).

Замечание: Если внешнее поле направлено вдоль оси x , то x -компонента поля, действующего со стороны ядра на электрон, находящийся на смещенной орбите, должна быть равна внешнему полю. Корректное квантовомеханическое решение задачи дает результат, отличающийся лишь числовым множителем, — вместо 1 получим 9/2. (Величина α_0 есть первый член разложения $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 E + \dots$)

13.2. Поле полости в форме куба. В решении проблемы нахождения локального поля выбор формы мысленно вырезаемой полости в виде сферы не является принципиальным. Ее можно выбрать также в форме куба (см. рис. 13.20); две противоположные грани куба считать перпендикулярными к вектору поляризации. В этом случае для поверхностной плотности зарядов на этих гранях, вызванной поляризацией, получим $\pm P$, причем на всех прочих гранях никаких зарядов не появится. Показать, что в этом случае для поля E_2 в центре куба получится тот же результат, что и для случая сферической полости, а именно $E_2 = 4\pi P/3$. (В системе СИ получим $E_2 = P/3\epsilon_0$.) Для бесконечной пластинки результат был, конечно, иной [см. (13.9)].

13.3. Поляризуемость проводящей сферы. Показать, что поляризуемость проводящей металлической сферы радиуса a равна $\alpha = a^3$. Этот результат легче всего получить, заметив, что внутри сферы $E = 0$, и воспользовавшись тем, что для сферы деполяризующий фактор в любом направлении равен $4\pi/3$ (см. рис. 13.21). Результат $\alpha = a^3$ показывает, что значение α имеет порядок величины наблюдаемой поляризуемости атомов. Решетку диэлектрического кристалла можно описывать как плотную упаковку проводящих сфер. Пусть на единицу объема приходится N сфер, тогда для диэлектрической проницаемости получим $\epsilon = 1 + 4\pi Na^3$ при условии, что $Na^3 \ll 1$. Предположение о том, что α пропорционально кубу ионного радиуса, хорошо удовлетворяется для ионов щелочных металлов и галогенов.

Решить ту же задачу в системе СИ, приняв деполяризующий фактор равным $1/3$. Получится тот же результат.

13.4. Влияние воздушного зазора. Рассмотреть влияние воздушного зазора между пластиной конденсатора и поверхностью заполняющего конденсатор диэлектрика (см. рис. 13.22) на результаты измерений большой

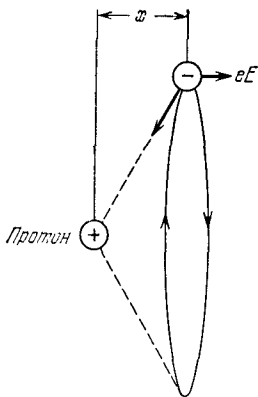


Рис. 13.19. Полуклассическая модель атома водорода в основном состоянии. Электрон вращается по круговой орбите радиуса a_n . Во внешнем поле E , направленном по оси x , орбита смещается на расстояние x в отрицательном направлении оси x . Сила, действующая на электрон со стороны ядра, по закону Кулона равна e^2/a_n^2 в СГС или $e^2/4\pi\epsilon_0 a_n^2$ в СИ.

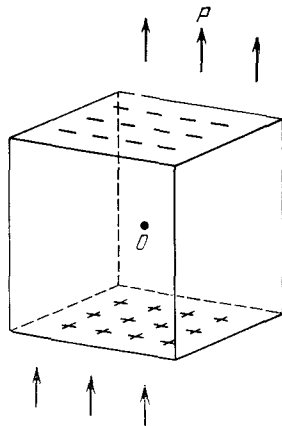


Рис. 13.20. Случай, когда мысленно вырезая в диэлектрике полость имеет форму куба. На верхней и нижней гранях куба поверхностная плотность зарядов $\sigma = \pm P$. Решать задачу о величине локального поля в центре куба O следует путем определения вертикальной составляющей поля, создаваемой зарядами одной из граней, разделив ее на полоски шириной dx и интегрируя по всей площади грани. В результате должна получиться величина $4\pi P/3$, т. е. та же, что для сферической полости. В системе СИ в точке O получим $P/3\epsilon_0$.

диэлектрической проницаемости. Каково наибольшее возможное значение кажущейся диэлектрической проницаемости, если толщина зазора составляет 1/1000 полной толщины диэлектрической пластинки?

13.5. Модель, иллюстрирующая поляризацию гетерогенных диэлектриков.

Показать, что плоскопараллельный конденсатор, составленный из двух слоев — один слой из диэлектрика с проницаемостью ϵ , проводимостью $\sigma = 0$, толщиной d ; другой слой из материала с $\epsilon = 0$, проводимостью $\sigma \neq 0$, толщиной qd — эквивалентен конденсатору, заполненному однородным диэлектриком с проницаемостью

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{\epsilon(1+q)}{1 - i\omega q/4\pi\sigma},$$

где ω — круговая частота внешнего поля (см. работу Вагнера [23]). Значения ϵ_{eff} , достигающие 10^4 — 10^5 (обусловленные, как правило, механизмом поляризации Максвелла — Вагнера), обнаруживаются иногда у гетерогенных материалов; этим большим значениям ϵ_{eff} всегда сопутствуют большие диэлектрические потери.

13.6. Показатели преломления. Оценить, пользуясь данными табл. 13.1, значение показателя преломления твердого ксенона.

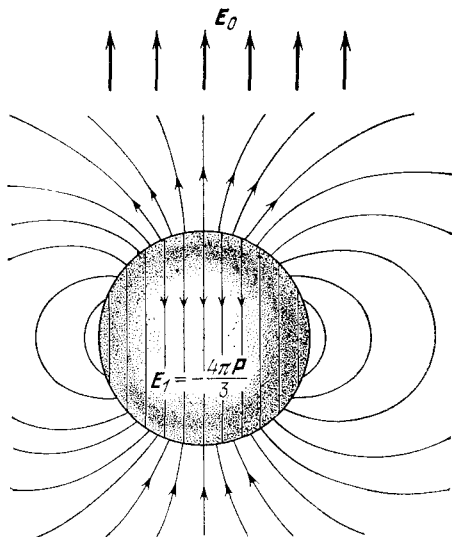


Рис. 13.21. Электрическое поле внутри проводящей сферы равно нулю. Если сфера помещена во внешнее поле E_0 , то поле E_1 , создаваемое зарядами на поверхности сферы, должно компенсировать E_0 , так что $E_1 + E_0 = 0$ внутри сферы. Но поле E_1 точно то же, что и деполаризующее поле $-4\pi P/3$ однородно поляризованной диэлектрической сферы (в которой создана поляризация P). Задача сводится к установлению связи между P и E_0 и вычислению дипольного момента p этой сферы. В системе СИ поле $E_1 = -P/3\epsilon_0$.

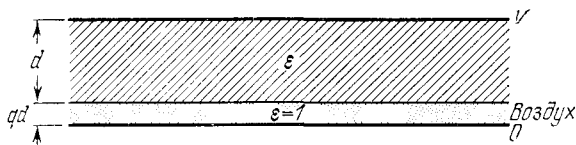


Рис. 13.22. Диэлектрик в плоском конденсаторе, при наличии воздушного зазора между поверхностью диэлектрика и пластиной конденсатора. Толщина диэлектрической пластинки d , толщина зазора qd .

13.7. Диэлектрическая проницаемость системы электрических осцилляторов при наличии затухания. Пусть уравнение движения осциллятора массы m с зарядом q имеет вид

$$m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x \right) = q E_0 e^{-i\omega t},$$

где ω — резонансная частота (собственная частота осциллятора), τ — время релаксации, характеризующее эффект затухания, ω — частота внешнего электрического поля.

а) Показать, что диэлектрическая проницаемость системы осцилляторов

$$(\text{СГС}) \quad \epsilon = 1 + \frac{4\pi N q^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau},$$

где N — число осцилляторов в единице объема системы. Взаимодействием между осцилляторами можно пренебречь.

б) Описать схематически зависимость ϵ' и ϵ'' от ω/ω_0 (в предположении $\omega\tau \gg 1$); ϵ' , ϵ'' — вещественная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости ϵ .

13.8. Диэлектрическая проницаемость теллурида свинца (с использованием формулы Лиддейна — Сакса — Теллера). Эксперименты по измерению подвижности электронов при низких температурах в полупроводниковом соединении RbTe [24] показали, что статическая диэлектрическая проницаемость этого соединения может быть очень большой. Однако измерениям диэлектрической проницаемости при низких частотах препятствует наличие заметной электропроводности. Нейтрон-дифракционные исследования этого соединения [25] показали, что при малых волновых векторах фононов можно оценить частоты продольных и поперечных оптических фононов; были получены следующие значения:

$$\nu_L = 3,2 \cdot 10^{12} \text{ Гц}, \quad \nu_T = 1,0 \cdot 10^{12} \text{ Гц}.$$

Известно, что $\epsilon(\infty) = 28$. Исходя из этих данных и используя формулу Лиддейна — Сакса — Теллера, показать, что $\epsilon(0) \approx 300$.

13.9. Поляризация сферы. Пусть сфера из вещества с диэлектрической проницаемостью ϵ помещена в однородное электрическое поле E_0 .

а) Какова величина среднего по объему электрического поля E внутри сферы?

б) Показать, что поляризация сферы описывается формулой

$$P = \frac{\chi E_0}{1 + 4\pi\chi/3}, \quad \text{где } \chi = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}.$$

Указание: При решении этой задачи нет необходимости вычислять локальное поле E_{loc} . Это только осложнило бы дело, ибо величины ϵ и χ (диэлектрическая восприимчивость) определяются одна из другой, поскольку $P = \chi E$. Потребуем, чтобы при введении сферы E_0 не изменялось. Этого можно добиться, наведя заряды противоположного знака на две тонкие пластины диэлектрика и расположив их на достаточном расстоянии одна против другой и от вводной сферы; тогда поле пластинок при введении между ними сферы не будет изменяться.

Приведенные выше выражения даны в системе единиц СГС.